UNTERSUCHUNGEN ÜBER UNTERPHOSPHORSÄURE

FRITZ TAUCHERT.

Untersuchungen über Unterphosphorsäure.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LAND.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Fritz Tauchert
aus **Nürnberg.**

Referent:
Professor Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Geh. Hofrat Professor Dr. Konrad Oebbeke.

Tag der Annahme der Dissertation: 31. Oktober 1912
Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1912.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1913.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0097

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium des Mineralogischen Instituts der K. Universität München ausgeführt.

Dem Vorstand des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. P. von Groth, spreche ich für die Überweisung der Arbeit, sowie für das Entgegenkommen, mit welchem er die Mittel des Instituts zur Verfügung stellte, meinen ergebensten Dank aus.

Auch möchte ich nicht versäumen Herrn Assistenten Dr. Hermann Steinmetz für seine stets in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, insbesondere für die mühevolle Durchsicht der kristallographischen Angaben, herzlich zu danken.

Geschichtliches.

Pelletier[1]) entdeckte im Jahre 1796 die Eigenschaft des Phosphors an feuchter Luft zu einer sauren Flüssigkeit zu zerfließen. Diese „phosphatische Säure" galt lange Zeit als einheitlich, bis Pagels[2]) um die Mitte des 19. Jahrhunderts sie als ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure bezeichnete.

Erst im Jahre 1877 entdeckte Salzer[3]) in der Pelletier'schen Säure eine dritte Säure, die Unterphosphorsäure; er isolierte dieselbe durch halbe Neutralisation des sauren Gemisches mit Soda in Form ihres verhältnismäßig schwer löslichen sauren Natriumsalzes. Ferner beschrieb er die Darstellung der freien Säure durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, ihren Zerfall in Phosphorsäure und phosphorige Säure, das Verhalten gegen verschiedene Reagentien sowie die Umwandlung der Salze beim Erhitzen. Das saure und neutrale Natriumsalz sowie das Bleisalz wurden näher charakterisiert.

In seiner zweiten Veröffentlichung[4]) machte Salzer Angaben über die zweckmäßige Darstellung der durch Zerfließen des gelben Phosphors an feuchter Luft entstehenden Rohsäure und beschrieb mehrere unterphosphorsaure Salze.

Nachdem 1881 weitere Mitteilungen über Salze gefolgt waren[5]), erschien zu Beginn des Jahres 1882 eine neue Abhandlung[6]), in welcher abermals die Gewinnung des

[1]) Crell. Ann. 1796. 2. 447
[2]) J. f. pr. Ch. 69. 24
[3]) Ann. 187. 322. 1877
[4]) Ann. 194. 29. 1878
[5]) Pharm. Zeitg. Bunzlau 1881, 2 u. 49 sowie Jahr. Ber. 1881, 191
[6]) Ann. 211. 1 1882

Ausgangsmaterials untersucht sowie die dargestellten Salze (Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sowie das saure Baryumsalz) nochmals im Zusammenhang dargelegt wurden. Auch ging der Autor auf die Frage der Molekularformel ein und entschied sich entgültig für die doppelte Formel $H_4P_2O_6$. Den Grund hiefür bildete das Bestehen von Salzen der Formel $MH_3P_2O_6$. Am Schluß seiner Ausführungen gab Salzer noch ein Verfahren zur titrimetischen Bestimmung der Säure mit Permanganat an.

Eine neue Darstellungsweise der Unterphosphorsäure wurde von Corne[7]) entdeckt. Er ließ Phosphor in der Wärme auf Kupfernitratlösung bis zur Entfärbung derselben einwirken und erhielt durch halbe Neutralisation der abfiltrierten Flüssigkeit mit Soda das saure Natriumsalz.

In ähnlicher Weise bekam Philipp[8]) durch Erwärmen von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure unterphosphorsaures Silber.

Nach Sänger[9]) entsteht ferner Unterphosphorsäure bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Auch will Sänger ein Hydrat $H_4P_2O_6 \cdot 1H_2O$ erhalten haben, während

Joly[10]) neben dem „Tetrahydrat $P_2O_4 \cdot 4H_2O$" ein „normales Hydrat $P_2O_4 \cdot 2H_2O$" angibt. Der gleiche Autor hatte schon vorher[11]) Untersuchungen über Unterphosphorsäure angestellt, welche im wesentlichen eine Nachprüfung der Salzer'schen Ergebnisse enthielten.

Die Salzer'sche Darstellungsweise der Säure wurde in der Folge durch Drawe[12]) dadurch verbessert, daß er die Oxydationsprodukte des Phosphors in Natriumazetatlösung auffing, aus welcher dann das saure Natriumsalz direkt auskristallisiert. Ferner stellte Drawe mehrere Schwermetallsalze dar.

---

[7]) Jahr.-Ber. 1882. 246
[8]) Ber. 16. 749 1883
[9]) Ann. Ch. 232. 14—42
[10]) Compt. rend. 102. 110 u. Jahr-Ber. 1886. 1. 347
[11]) Compt. rend. 101. 1058. 1148 u. Jahr.-Ber. 1885. 1. 432.
[12]) Ber. 1888. 3401

Über die Bestimmung der Unterphosphorsäure mit Merkurichlorid handelt eine Arbeit von Amat[13]).

Bansa[14]) untersuchte eine Reihe von Kaliumdoppelsalzen und änderte das Salzer-Drawe'sche Verfahren zur Gewinnung der Säure ab.

Eine Reihe von Veröffentlichungen erfolgte in den letzten Jahren, wobei besonders die Frage der Molekularformel behandelt wurde.

Rosenheim, Stadler und Jacobsohn[15]) erklärten sich auf Grund der Untersuchung des Methylesters für die einfache Formel H_2PO_3, während gleichzeitig

Parravano und Marini[16]) aus dem elektrischen Leitvermögen auf die doppelte Formel $H_4P_2O_6$ schlossen.

Mit Estern und der Molekularformel sowie dem Hydrat der Unterphosphorsäure befaßten sich Rosenheim und Pritze[17]), ferner erschien noch eine größere Arbeit von Rosenheim und Pinsker[18]).

Letztgenannte Autoren bringen Untersuchungen über die Corne'sche Reaktion, eine Darstellungsmethode der Unterphosphorsäure auf elektrolytischem Weg sowie ein spezifisches Reagens auf die freie Säure wie deren Salze, das Guanidinkarbonat. Auch wird neuerdings die Frage der Molekularformel behandelt. Die Autoren bestätigen ferner die Angaben Cornecs[19]), daß kryoskopische Bestimmungen zur doppelten Formel führen, entscheiden sich jedoch auf Grund eigener Untersuchungen über das molekulare Leitvermögen wässeriger Unterphosphorsäure für die einfache Formel H_2PO_3.

Die Darstellungsmethode der Säure auf elektrolytischem Wege wurde patentiert[20]).

---

[13]) Compt. rend. 111. 676 u. Jahr.-Ber. 1890. 2. 2406.
[14]) Zt. f. an. Ch. VI 128.
[15]) Ber. 39. 2837. 1906
[16]) C. B. 1906, VI. 1159
[17]) Ber. 41. 2710. 1908
[18]) Ber. 43. 2003. 1910
[19]) Compt. rend. 156. 108. 1910.
[20]) C. B. 1911. 8. 600.

Die folgenden Untersuchungen bezweckten einerseits zur Kenntnis der Darstellungs- und Bildungsweise der Unterphosphorsäure einen kleinen Beitrag zu liefern, andrerseits die noch unvollständigen Alkali- und Alkalierdsalze zu ergänzen, wobei auch kristallographische Gesichtspunkte berücksichtigt wurden.

Über die Darstellung der Unterphosphorsäure.

Die Darstellung der Unterphosphorsäure kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Durch freiwillige Oxydation des gelben Phosphors an feuchter Luft bei niederer Temperatur (Salzer[21]), Drawe[22]), Bansa[23]), Pelletier[24]).

2. Durch Oxydation des Phosphors mit Kupfer- oder Silbernitrat (Corne[25]), Sänger[26]).

3. Durch Elektrolyse (Rosenheim, Meyer und Koppel[27]). Letztgenannte Methode wurde in vorliegender Arbeit nicht untersucht.

Die Gewinnung der Unterphosphorsäure durch freiwillige Oxydation des Phosphors an der Luft.

Zur „raschen und gefahrlosen Darstellung der Rohsäure" gibt Salzer folgende Anleitung:

> „Man nehme ein Gläschen mit weiter Öffnung, „welches 8—10 cm hoch und 4—5 cm weit ist, um- „binde den Hals mit einer Schnur, bringe eine 6—8 „cm lange Phosphorstange hinein und gieße soviel „destilliertes Wasser zu, daß der Phosphor noch etwa „2 cm über die Wasserfläche hervorragt. Nun stellt „man etwa sechs solcher Weise hergerichteter Gläs- „chen in einen entsprechend geräumigen steinernen „Topf, in welchem sich etwas Wasser befindet, be- „deckt mit einer Glasplatte, so daß durch die über- „hängenden Schnüre ein etwa 1 mm breiter Zwischen- „raum bedingt und der Luftzutritt in geeigneter Weise

[21]) Ann. 211. 1. 1882.
[22]) Ber. 1888. 3401.
[23]) Zt. f. an. Ch. VI. 128.
[24]) Crell. Ann. 1796. 2. 447.
[25]) Jahr.-Ber. 1882. 246.
[26]) Ann. Ch. 232. 14—42.
[27]) C. B. 1911. 8. 600.

„geregelt wird. Stellt man nun den Topf an einen „kühlen Ort, so geht die Oxydation ziemlich rasch „von statten, ohne bis zur Entzündung des Phosphors „gesteigert zu werden. . . Nach etwa zwei Tagen wer„den die Gläser mittelst der Schnüre aus dem Topf „genommen, die Flüssigkeit ab- und eine der Größe „der Phosphorstangen entsprechende Menge Wasser „zugegossen und in der Weise fortgefahren, bis man „die erwünschte Menge Rohsäure erlangt hat."

Diese Darstellungsweise wird nach Drawe zweckmäßig so abgeändert, daß man statt Wasser Natriumazetatlösung nimmt. Ein Mißstand entsteht jedoch bei der Salzer-Drawe'schen Methode daraus, daß die durch Wegoxydation des oberen Teils allmählich immer kürzer werdenden Phosphorstücke sich bald nicht mehr eignen.

Diesen Übelstand suchte Bansa durch ein anderes Verfahren zu beheben:

Mehrere 5—6 cm lange Phosphorstangen werden der Länge nach durchbohrt und durch die Löcher Bindfäden gezogen; Knoten am Ende verhindern das Durchgleiten. Die Phosphorstangen werden mit Hilfe der Fäden in dem siebartig durchlöcherten Boden eines schwach konischen Porzellangefäßes so befestigt, daß sie etwa 1 cm über den Flüssigkeitsspiegel eines mit 25 proz. Natriumazetatlösung gefüllten Gefäßes emporragen; auf letzterem sitzt das erwähnte Porzellangefäß auf Um die Luft nur beschränkt zutreten zu lassen, wird der größte Teil der Löcher des Porzellangefäßes verstopft. Sind die Stangen bis zum Flüssigkeitsspiegel wegoxydiert, so werden sie wieder um 1 cm aus der Flüssigkeit herausgezogen. Diese Regulierung geschieht mit Hilfe von Korken, in welche die Bindfäden auf der Außenseite des Gefäßes eingeklemmt werden. Der Apparat ist an einen kühlen Ort zu stellen (6—8°).

Die Bansa'sche Methode hat jedoch die Unannehmlichkeit, daß einmal die Durchbohrung der Phosphorstangen, auch wenn man sie zuvor etwas erwärmt, ziemlich schwierig ist und daß andrerseits sich die aufgehängten Stangen

schlecht regulieren lassen. Jedes Phosphorstück muß einzeln in seine Lage gebracht werden, was bei der Beschickung mehrerer Gefäße umständlich ist.

Als vorteilhafter möchte ich das alte Pelletier'sche Verfahren zur Gewinnung der „phosphatischen Säure" bezeichnen. Man bringt Phosphorstangen in beiderseits offene, unten etwas verengte Glasröhren und stellt mehrere in einen größeren Trichter. Die abtropfende saure Flüssigkeit sammelt man in einer Flasche, die auf einer Schale mit Wasser steht. Den ganzen Apparat stellt man, mit einer Glasglocke überdeckt, an einem kühlen Ort auf. Statt Wasser verwendet man zur Füllung der Flasche besser 25proz. Natriumazetatlösung.

Alle bisher geschilderten Methoden leiden jedoch daran, daß es unmöglich ist gegebenen Falls die Reaktion rasch und bequem zu unterbrechen und wieder in Gang zu bringen. Sämtliche Verfahren sind daher nur dann anwendbar, wenn man einen Raum von konstant niederer Temperatur zur Verfügung hat. Da ich bei eintretendem Tauwetter mit Temperaturen rechnen mußte, die eine Unterbrechung der Reaktion nötig machten, so arbeitete ich mit folgender Anordnung:

Ein größeres Becherglas von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt wird zu zwei Dritteln mit 25proz. Natriumazetatlösung gefüllt und mit einem Holzbrett von entsprechender Größe bedeckt. Eine runde, siebartig durchlöcherte Porzellanscheibe, welche bequem in das Glas hineinpaßt, wird an vier durch Löcher im Holzdeckel führenden Bindfäden an einer verschiebbaren Stativklammer so im Glase aufgehängt, daß die auf der Scheibe horizontal liegenden Phosphorstangen zur Hälfte aus der Lösung herausragen. Das ganze stellt man an einen Ort, dessen Temperatur möglichst innerhalb $4—10^0$ sich erhält.

Die Reaktion läßt sich bei dieser Versuchsanordnung rasch und sicher regulieren und nötigenfalls durch Niederlassen der Stativklammer und dadurch bewirktes Eintauchen des Phosphors mit einem Handgriff unterbrechen. Schmel-

zen von Phosphorstücken trat nur ausnahmsweise ein und läßt sich ziemlich sicher vermeiden, wenn man die Stangen so legt, daß sie sich nicht parallel berühren. Ein Vorzug gegen Bansas Anordnung besteht ferner darin, daß die Hälfte der Gesamtoberfläche des verwendeten Phosphors in Reaktion tritt.

Die Salzausscheidung begann in der Regel nach 2×24 Stunden am Boden des Gefäßes, später setzte sich auch an der Scheibe und dem eingetauchten Teil der Phosphorstangen, manchmal sogar an den Glaswänden saures unterphosphorsaures Natrium ab.

Zur Darstellung größerer Salzmengen diente ein sogenanntes Elementglas von 12 Liter Inhalt, in welchem ein Glasrahmen zur Aufnahme der Phosphorstangen nach dem geschilderten Prinzip aufgehängt war.

Das erhaltene Rohsalz wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Das reine Salz gibt mit Silbernitrat einen weißen, sich beim Kochen nicht verfärbenden Niederschlag.

Die Gewinnung der Unterphosphorsäure auf dem beschriebenen Wege ist zwar ökonomisch und nach Herrichtung des Apparats ziemlich mühelos, hat jedoch den Übelstand erst nach etwa einer Woche nennenswerte Ausbeuten zu liefern. Überdies ist das Verfahren, wenn kein Eiskeller zur Verfügung steht, nur im Winter ausführbar.

Die Darstellung der Unterphosphorsäure durch Oxydation des Phosphors mit Kupfernitratlösung.

Läßt man nach Corne[28]) gelben Phosphor in der Wärme auf Kupfernitratlösung einwirken, so bildet sich neben Phosphorsäure und phosphoriger Säure auch Unterphosphorsäure; außerdem treten noch auf metallisches Kupfer, Kupferphosphid, Stickoxyd und Ammoniak. Hat sich die Lösung entfärbt, so wird die Reaktionsflüssigkeit zur Hälfte mit Soda neutralisiert und es kristallisiert nach einigem Stehen saures unterphosphorsaures Natrium $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ aus.

[28]) Jahr. Ber. 1882. 246.

Rosenheim-Pinsker[29]) studierten die Corne'sche Reaktion näher und empfehlen folgende Arbeitsweise:

„In einem Rundkolben von ca. 3 l Inhalt übergießt „man 100 g Kupferspäne mit 100 ccm Wasser und „200 ccm Salpetersäure 1,4. Nachdem die zunächst „sehr heftig beginnende Reaktion sich etwas gemäßigt „hat, trägt man in die noch ca. 50—70° warme Lös- „ung in kleinen Stücken vorsichtig Stangenphosphor „ein, der durch mehrtägiges Stehen am Sonnenlicht „mit einer Schicht roten Phosphors überzogen wird. „Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu beschränken, „am besten durch einen Trichter lose verschlossen. „Bei Zusatz des Phosphors tritt naturgemäß eine „Steigerung der Reaktion ein, und die von der Auf- „lösung des Kupfers herstammenden nitrosen Dämpfe „werden durch farbloses Stickoxyd verdrängt Wird „die Reaktion zu heftig und entweichen Phosphor- „dämpfe, so mäßigt man die Wärme durch Zusatz „geringer Wassermengen. Läßt die Entwicklung zu „sehr nach, so wird die Reaktion durch Eintauchen „des Kolbens in warmes Wasser wieder belebt. Ist „alles Kupfer als Kupferphosphid oder Kupferschwamm „aus der Lösung abgeschieden und diese mithin farb- „los geworden, so gießt man die Lauge ab, neutrali- „siert die Hälfte mit Natriumkarbonat und erhält nach „Zusatz der anderen Hälfte aus der Lösung reines „$NaHPO_3 + 2H_2O$[30]). Durch Zusatz von Salpetersäure „zum Rückstand regeneriert man die Kupfernitrat- „lösung, mit der man dieselbe Reaktion wiederholt."

Ich arbeitete vorwiegend nach den Angaben der beiden Autoren und machte dabei folgende Beobachtungen:

Gibt man nach beendeter Zugabe von Salpetersäure, die wegen der heftigen Stickoxydentwicklung langsam erfolgen muß, Phosphor zu, so tritt an Stelle des braunen Stickdioxyds Stickoxyd und Phosphordampf, in der Flüssig-

[29]) Ber. 43. 2003. 1910.

[30]) Muß heißen „$NaHPO_3 + 3H_2O$".

keit treten schwärzliche Brocken sowie metallisches Kupfer auf, zunächst jedoch in nicht besonderen Mengen; nach einiger Zeit beginnt ein grünlich-weißer Brei sich auszuscheiden. Während die Reaktion im Anfang ruhig verläuft, wird sie plötzlich unter Ausscheidung dieses Breies sehr heftig, so daß die Masse aufschäumt und viel Phosphordampf entweicht. Wenn wieder Ruhe eingetreten ist, zeigt sich der grünliche Körper von zahlreichen schwarzen Brocken durchsetzt; man muß in der Regel mit Wasser verdünnen, da bei der heftigen Reaktion natürlich auch viel Wasserdampf entweicht.

Der Vorgang verläuft nun auf dem Wasserbade bei weiterem Phosphorzusatz ruhig zu Ende, der grünlichweiße Körper verschwindet, das bisher nur in geringer Menge vorhandene Kupfermetall nimmt zu und die Lösung wird nahezu farblos. Unter Umständen kann jedoch die geschilderte heftige Reaktion bereits zur Entfärbung führen, wenn nämlich Phosphor in großem Überschuß vorhanden ist. In diesem Falle gestaltet sie sich jedoch so stürmisch, daß man im Anfang besser geringere Phosphormengen zugibt und erst nach Beendigung des Aufschäumens, das normalerweise nicht zur Entfärbung führt, etwas mehr Phosphor zusetzt. Die Entfärbung gelingt nämlich vollständiger, wenn am Schluß ein geringer Überschuß an Phosphor vorhanden ist; ich erhielt jedoch nie eine völlig wasserklare Reaktionsflüssigkeit, sie war stets ganz schwach grünlich gefärbt. Bei Zusatz von Soda wird die Färbung deutlicher. Die Dauer des ganzen Vorgangs ist je nach Heftigkeit verschieden und beträgt in der Regel 3–4 Stunden. Das nach halber Neutralisation mit Soda gewonnene Rohsalz ist von großer Reinheit.

Zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute wurden die Reaktionsprodukte von sieben hintereinander gemachten Darstellungen, wobei der nach Beendigung der einzelnen Reaktionen übrigbleibende Kupferschwamm stets wieder Verwendung fand, in einem großen Glasstutzen gesammelt. Die Ausbeute an saurem Natriumsubphosphat betrug ins-

gesamt 115 g, also durchschnittlich 16,5 g. 115 g dieses Salzes enthalten 23 g Phosphor. Der Verbrauch an Phosphor betrug 515 g, wovon 4,5% der Bildung von Unterphosphorsäure dienten.

Zur Bestimmung des überhaupt in Form von Säuren vorhandenen Phosphors wurde von den nach Abscheidung des Subphosphats übrigbleibenden 3300 ccm Flüssigkeit, welche die Phosphorsäure und phosphorige Säure enthalten, genau 1 ccm auf dem Wasserbad mit Bromsalzsäure eingedampft und der Phosphorgehalt nach der Magnesiamethode bestimmt. Es ergaben sich 0,0964 g Phosphor. Der Gesamtgehalt der Reaktionsflüssigkeit an Phosphor betrug demnach 0,0964 · 3300 g vermehrt um die 23 g, welche dem abgeschiedenen Subphosphat zukommen. Man erhält 341 g, d. h. 66% des angewandten Phosphors. Von diesen in Form von Säuren vorhandenen 341 g dienten 6,8% zur Bildung von Unterphosphorsäure Nach Rosenheim-Pinsker beträgt die Ausbeute „bestenfalls 10% der theoretischen Menge."

Einige Versuche mit je 1 Liter 25proz. Kupfernitratlösung lieferten weniger günstige Ausbeuten. Nach Schuh[31]) erhält man 2,8—3,2% des insgesamt verbrauchten Phosphors.

Bevor wir uns den chemischen Vorgängen bei der Corne'schen Reaktion zuwenden, sollen einige andere Bildungsweisen der Unterphosphorsäure besprochen werden.

Bildung aus Kupferoxyd.

Schlämmt man pulverförmiges Kupferoxyd, wie man es zur organischen Elementaranalyse verwendet, mit Wasser auf und schüttelt in der Hitze mit Phosphor, so reduziert es sich zu Kupfermetall und Kupferphosphid. Da diesem Reduktionsvorgang eine Oxydation entsprechen muß, so untersuchte ich die abfiltrierte Flüssigkeit auf Phosphorsäuren in der Annahme, daß auch Unterphosphorsäure gebildet sein könnte. Neben Phosphorsäure ergab sich in der

[31]) Diss. München 1911. 23.

Tat Unterphosphorsäure, dagegen phosphorige Säure nur in Spuren, wie der beim Kochen sich nur bräunende, jedoch nicht schwärzende Silberniederschlag bewies.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Hälfte mit Soda neutralisiert und etwas eingedampft; beim Erkalten schied sich saures unterphosphorsaures Natrium $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ aus. Das abgeschiedene Salz wurde wie auch bei allen folgenden Versuchen genau auf seine Identität geprüft, einmal kristallographisch[32]), ferner mit Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Auch wurde stets mit dem von Rosenheim-Pinsker[33]) als spezifisches Reagens auf Unterphosphorsäure entdeckten Guanidinkarbonat ein Versuch gemacht. Bei Anwesenheit von Unterphosphorsäure entsteht nach einiger Zeit ein an den Glaswänden haftender Niederschlag von der Formel $(CN_3H_5)_4H_2PO_3 \cdot 5H_2O$.

Bei Anwendung von 100 g Kupferoxyd und einem Verbrauch von 30 g Phosphor ergaben sich 1,8 g saures Salz, d. h. 1,2% des Phosphors wurden zu Unterphosphorsäure oxydiert.

Bildung aus Kupfervitriol.

1. In der Hitze.

Behandelt man eine heiße Kupfervitriollösung mit Phosphor, so tritt bei fleißigem Schütteln des Kolbens schon in wenigen Minuten Entfärbung ein. Die von ausgeschiedenem Kupfer und Kupferphosphid abfiltrierte Flüssigkeit enthält ebenfalls Unterphosphorsäure. Da sich auch freie Schwefelsäure bildet, so neutralisiert man zweckmäßig vollständig mit Soda und säuert dann wieder mit etwas verdünnter Salzsäure an; beim Eindampfen und Erkaltenlassen scheidet sich $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ gleichzeitig mit Natriumsulfat ab. Letzteres wirkt störend; da es jedoch meist in größeren Kristallen entsteht, so läßt es sich durch Auslesen ziemlich entfernen. Bei Gegenwart von SO_4 versagt die Guanidinreaktion.

[32]) Groth, Chem. Krist. II. 780.
[33]) Ber. 43. 2008. 1910.

10 g $CuSO_4 \cdot 5H^2O$ verbrauchten zur Entfärbung 16 g Phosphor, die Ausbeute an saurem Natriumsalz betrug 0,5 g, d. h. etwa 1% des Phosphors bildete Unterphosphorsäure. Phosphorige Säure entsteht auch hier nur in Spuren, weshalb man direkt im Reaktionsprodukt die Unterphosphorsäure titrimetrisch mit Permanganat bestimmen kann.

Die Titrierung geschah nach den Angaben von Schuh[34]) mit $^1/_{10}$ n Permanganatlösung, welche mit $^1/_{10}$ n Oxalsäurelösung eingestellt war. Man gibt zu der mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzten Unterphosphorsäurelösung Permanganat in geringem Überschuß, erwärmt auf ca. 90°, nimmt mit Oxalsäure zurück und läßt wieder Permanganat bis zur Rosafärbung zufließen. Die so erhaltenen Werte für Unterphosphorsäure stimmen mit den durch Abscheidung als Natriumsalz erhaltenen gut überein, wie weiter unten an einem Beispiel gezeigt werden soll. Es liegt also in der Vernachlässigung der sehr geringen Mengen von phosphoriger und eventuell auch unterphosphoriger Säure kein wesentlicher Fehler.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur.

Bringt man ein Stück Phosphor in eine Kupfersulfatlösung, so wird die äußere Schicht in Phosphid umgewandelt und bedeckt sich allmählich mit einem Überzug von kristallinischem metallischem Kupfer. Dabei wird die Vitriollösung entfärbt. Die Erscheinung wurde von Straub[35]) und Christomanos[36]) näher studiert. Ersterer fand in der entfärbten Flüssigkeit Schwefelsäure und Phosphorsäure, letzterer gibt auch phosphorige Säure an.

Nachdem sich aus Kupfervitriol und Phosphor in der Wärme Unterphosphorsäure gebildet hatte, schien es ziemlich wahrscheinlich, daß diese Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur entstehen werde. Nun zeigte eine bei Zimmertemperatur entfärbte Kupfersulfatlösung auf Kaliumpermanganat beim Erwärmen ausgiebige Reduktionswirkung; die-

[34]) Diss. München. 1911. 42.
[35]) Zt. f. an. Ch. 35. 460.
[36]) Zt. f. an. Ch. 41. 305.

ser Vorgang rührte vermutlich von einem Gehalt an Unterphosphorsäure her, denn phosphorige Säure war nur in Spuren vorhanden. In der Tat schied sich aus der in gewohnter Weise neutralisierten und eingedampften Reaktionsflüssigkeit $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$ ab.

Die Entfärbung der Lösung geht umso rascher vor sich, je mehr Phosphor man anwendet; bei reichlichem Phosphorüberschuß ist sie schon in einigen Stunden beendet.

Um die Zulässigkeit der direkten titrimetrischen Bestimmung der Unterphosphorsäure zu prüfen, wurde eine ziemlich konzentrierte Lösung von je 10 g $CuSO_4 . 5H_2O$ unter gleichen Bedingungen innerhalb 24 Stunden entfärbt und dann die Unterphosphorsäure in dem einen Versuch titrimetrisch, im andern durch Abscheidung als saures Natriumsalz bestimmt. Im ersten Fall ergab sich ein Gehalt an freier Säure von 0,1935 g, im andern von 0,1840 g. Bedenkt man, daß die Abscheidung als saures Salz nicht vollkommen quantitativ möglich ist, so darf wohl die äußerst bequeme titrimetrische Bestimmung bei Verzicht auf ganz genaue Werte als befriedigend bezeichnet werden.

Ergebnis einiger Versuche.

1) 5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mit überschüssigem Phosphor über Nacht entfärbt ergaben einen Gehalt von 0,15 g Unterphosphorsäure.

2) 10 g $CuSO_4$ (wasserfrei), Reaktionsdauer 7 Stunden. Die Bestimmung wurde unmittelbar nach vollendeter Entfärbung vorgenommen. Eine Titration von je 10 ccm lieferte, auf das Gesamtvolumen berechnet, einen Unterphosphorsäuregehalt von 0,6003 bezw. 0,5926 g, das sind im Mittel 0,60 g.

Zur Feststellung des Gesamtphosphorgehaltes der Lösung wurden 10 ccm nach vorheriger Neutralisation mit Soda mit überschüssiger Bromsalzsäure auf dem Wasserbad eingedampft und die Phosphorsäure nach der Magnesiamethode bestimmt. Es ergaben sich 0,0841 g Phosphor,

auf das Volumen von 90 ccm berechnet 0,7569 g. Da den vorhandenen 0,60 g Unterphosphorsäure 0,23 g Phosphor zukommen, so waren 30% des in Lösung befindlichen Phosphors in Form von Unterphosphorsäure vorhanden. Daß von dieser Säure eine verhältnismäßig große Menge vorhanden sein muß zeigt schon der Silberniederschlag, welcher nahezu weiß ist.

3). 50 g $CuSO_4$ (wasserfrei) bei Luftabschluß innerhalb 2×24 Stunden entfärbt. In je 10 ccm ergab sich ein Gehalt von 0,0801 bezw. 0,0800 g Unterphosphorsäure, das sind im Mittel auf das Gesamtvolumen von 380 ccm berechnet 3,04 g. Der Phosphorgehalt in 10 ccm der Lösung betrug, wie bei 2) bestimmt, 0,1062 g, d. h. im ganzen 4,0356 g Phosphor. Hievon waren 29% als Unterphosphorsäure zugegen.

Die Vitriollösungen waren bei allen drei Versuchen mäßig konzentriert.

Die Versuche 2 und 3 sollen etwas näher beleuchtet werden. Nach Straub stehen die Mengen des in Reaktion getretenen Phosphors nur dann in einem konstanten Verhältnis zur Menge des reduzierten Kupfersulfats, wenn die Reduktion entweder nicht beendet ist oder der ganze Prozeß unter Ausschluß des atmosphärischen Sauerstoffs sich abspielt. Bei Versuch 2 war die Lösung zwar entfärbt, da jedoch die Untersuchung unmittelbar nach Beendigung der Reaktion erfolgte, so lieferte sie fast dieselben Werte wie 3.

	Als Unterph. gelöster Phosphor	Gesamtphosphor in Lösung
Versuch 2	0,023 g	0,076 g
Versuch 3	0,023 g	0,081 g

berechnet auf 1 g $CuSO_4$ (wasserfrei).

Straub hatte bei seinen fettgedruckten Versuchen 2a, 4 und 5 folgendes Ergebnis:

	Phosphor d. Lös. zu Schwefels. (Phosphat-Phosphor)	P im Überzug zu H_2SO_4 Phosphid-Phosphor[37])	Gesamtphosph. zu H_2SO_4
2a	1 : 7,6	1 : 53	1 : 6,6
4	1 : 7,5	1 : 30	1 : 6,4
5	1 : 8,0	1 : 54	1 : 6,8

Von dem in Lösung befindlichen Phosphor sind nach meinen Frgebnissen 29—30% in Form von Unterphosphorsäure vorhanden, d. h. der als Phosphorsäure vorhandene Phosphor überwiegt den der Unterphosphorsäure etwa um das Zweieinhalbfache.

Denkt man sich nun die Bildung der beiden Säuren nach folgenden Gleichungen:

1) $4CuSO_4 + P_4 + 6H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + 4H_2SO_4$

2) $5CuSO_4 + P_4 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + P_2Cu_3 + 2Cu + 5H_2SO_4$

und läßt 2 dem experimentellen Befund entsprechend überwiegen, d. h. 1) zweimal und 2) fünfmal erfolgen, so müßten auf 33 Moleküle freie Schwefelsäure 14 P in Lösung gehen, das Verhältnis von Phosphor zur Schwefelsäure ergäbe 1 : 7,5. Aus meinen beiden Versuchen berechnet es sich in Übereinstimmung mit Straubs Ergebnissen wie 1 : 8,0 und 1 : 7,5.

Das Verhältnis des als Phosphid vorhandenen Phosphors zu Schwefelsäure bestimmte Straub durch Lösen des den Phosphor einhüllenden schwarzen Überzuges in kalter Salpetersäure. Nach den oben aufgestellten Gleichungen müßte die Menge des Phosphidphosphors bedeutend größer gefunden werden, das Verhältnis wäre ebenfalls 1 : 7,5. Es ist jedoch zu bedenken, daß man sich die Reduktion der Lösung überhaupt ohne Kupferphosphidbildung denken könnte, ohne daß das Verhältnis von in Lösung gehenden Phosphor zu Schwefelsäure geändert würde:

1) $4CuSO_4 + P_2 + 6H_2O = H_4P_2O_6 + 4Cu + 4H_2SO_4$

2) $5CuSO_4 + P_2 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5Cu + 5H_2SO_4$.

[37]) Nach Christomanos entspricht die Kupfer-Phosphorverbindung so ziemlich der Formel Cu_3P_2. Man bezeichnet sie also besser als Phosphid. Straub spricht von Phosphür.

Unter der Voraussetzung, daß die von Straub für den Phosphidphosphor gefundenen Werte den Tatsachen entsprechen, wäre anzunehmen, daß die Reaktion vorwiegend im Sinne der beiden letzten Gleichungen erfolgt. Jedenfalls stimmen die experimentellen Ergebnisse des Verhältnisses von gelöstem Phosphor zu Schwefelsäure mit den dargelegten Anschauungen, wie sich die Bildung von Unterphosphorsäure neben Phosphorsäure vollziehen könnte, gut überein.

Bildung aus Kupferchlorür.

12 g Kupferchlorür, mit Wasser und Phosphor in der Hitze geschüttelt, wurden bei einem Phosphorverbrauch von 20 g in 20 Minuten entfärbt. Metallisches Kupfer bildete sich nur wenig, dagegen reichlich eine schwarze Kupfer-Phosphorverbindung, vermutlich Kupferphosphür P_2Cu_6. Die mit Soda neutralisierte Reaktionsflüssigkeit trübte sich grünlich, wurde jedoch auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure wieder klar. Nach Einengen und Erkaltenlassen schieden sich Kristalle von $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ ab.

Bildung aus ameisensaurem Kupfer.

Eine Lösung dieses Salzes wird durch Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht entfärbt. In der Flüssigkeit findet sich dann ebenfalls Unterphosphorsäure, sie wurde als saures Natriumsalz abgeschieden.

Bildung aus unterphosphorsaurem Kupfer.

Wurde dieses unlösliche Salz in einem Kolben mit Wasser aufgeschlämmt und in der Wärme mit Phosphor reduziert, so war nach den vorausgehenden Versuchen eine Neubildung an Unterphosphorsäure zu erwarten, d. h. es mußte außer der hiebei in Freiheit gesetzten Säure noch neue dazu entstehen. Zur Prüfung dieser Annahme wurden 5 g reines trockenes Kupfersubphosphat $Cu_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ verwendet. Das Salz war nach den Angaben Drawes[38])

[38]) Ber. 21. 3401. 1888.

durch Fällung einer Lösung von Tetranatriumsubphosphat $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$ mit Kupfervitriol hergestellt worden. Nach beendeter Reduktion lieferten je 10 ccm der Flüssigkeit, auf die Gesamtmenge berechnet, einen Gehalt von 2,2186 bezw. 2,2253 g, das sind im Mittel 2,22 g Unterphosphorsäure. Da der Menge des verwendeten Salzes nur 2,06 g Säure entsprechen, so ergibt sich eine Neubildung von 0,16 g.

Bildung aus Kupferphosphat.

Der Umstand, daß bei der Umsetzung von Kupfersalzen mit Phosphor Unterphosphorsäure gebildet wird, kann zur Gewinnung dieser Säure aus einem Phosphat dienen.

Durch Versetzen einer Lösung des gewöhnlichen Dinatriummorthophosphats mit überschüssigem Kupfersulfat erhält man Kupferphosphat $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$; den filtrierten Niederschlag wäscht man bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion aus und reduziert ihn dann in einem Kolben durch Schütteln mit Phosphor und heißem Wasser. Aus dem Filtrat erhält man in üblicher Weise $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$.

Die Bildung von Unterphosphorsäure beruht natürlich nicht etwa auf einer Reduktion der Phosphorsäure — diese wird unverändert in Freiheit gesetzt — sondern lediglich auf der Eigenschaft des Salzes als Kupferverbindung.

Nachdem so die Möglichkeit der Unterphosphorsäurebildung aus den verschiedenartigsten Kupferverbindungen dargetan wurde, soll zur Besprechung der

chemischen Vorgänge bei der Corne'schen Reaktion

übergegangen werden.

Wie bereits erwähnt, bilden sich bei der Zersetzung einer Kupfernitratlösung durch Phosphor in der Wärme Phosphorsäure, phosphorige Säure und Unterphosphorsäure neben metallischem Kupfer, Kupferphosphid, Stickoxyd und Ammoniak. Die beiden letztgenannten Körper sind Re-

duktionsprodukte der Salpetersäure; dem Ammoniak, das übrigens nur spurenweise auftritt, kommt für die Bildung der drei Säuren wohl keine Bedeutung zu. Die Bildung von Stickoxyd würde sich am einfachsten aus einer Zersetzung des Kupfernitrats in folgender Art erklären:

$$Cu(NO_3)_2 + P_2 + 2H_2O = H_4P_2O_6 + 2NO + Cu.$$

(Es sei hier, wie auch später, nur die Gleichung für Unterphosphorsäure angeführt; die für Phosphorsäure und eventuell phosphorige Säure wäre analog zu bilden).

Um zu prüfen, ob durch Einwirkung von Stickoxyden auf gelben Phosphor Unterphosphorsäure entsteht, machten Rosenheim-Pinsker[39]) mit verschiedenen Oxyden des Stickstoffs entsprechende Versuche, welche jedoch negativ ausfielen.

Da bei dem Corne'schen Verfahren auch Kupfermetall zugegen ist, so könnte dieses katalytisch eine Reaktion zwischen Phosphordampf, Stickoxyd und Wasser begünstigen, wobei gleichzeitig alle drei Säuren entstehen könnten, etwa in folgender Art:

$$2P_4 + 6NO + 20\,H_2O = 2H_3PO_4 + 4H_3PO_3 + H_4P_2O_6 + 6NH_3.$$

Zur Prüfung dieser Vermutung destillierte ich Phosphor mit Wasserdampf über blanke Kupferspäne und ließ gleichzeitig Stickoxyd dazutreten. Das Gas wurde in einem Kipp'schen Apparat entwickelt. Im Destillat war jedoch nur etwas Phosphorsäure nachzuweisen; die gemachte Voraussetzung erwies sich also als irrig.

Um sich von der Corne'schen Reaktion ein Bild zu machen, muß man vielmehr das Entstehen von Unterphosphorsäure aus anderen Kupfersalzen heranziehen. Die Zersetzung eines beliebigen Kupfersalzes durch Phosphor stelle ich mir so vor:

1) Der Phosphor zersetzt das Kupfersalz unter Bildung von Phosphorsäuren, Kupferphosphid, metallischem Kupfer und der freien Säure des betreffenden Salzes, z. B.

$$4CuSO_4 + P_4 + 6H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + 4H_2SO_4.$$

[39]) Ber. 43. 2006. 1910.

2) Die gebildete Unterphosphorsäure reagiert mit dem noch nicht angegriffenen Teil des angewendeten Salzes unter Bildung eines unterphosphorsauren Kupfersalzes, welches gelöst bleibt oder auch als grünlichweißer Brei ausfällt.

3) Aus diesem Kupfersalz wird durch weiteren Phosphor analog wie bei 1) die Säure in Freiheit gesetzt, wobei auch noch neue gebildet wird:

$$4CuH_2P_2O_6 + P_4 + 6H_2O = 4H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + H_4P_2O_6.$$

Die Möglichkeit einer derartigen Reaktion ist durch den früher geschilderten Versuch mit Kupfersubphosphat bewiesen; die Neubildung von Unterphosphorsäure verläuft nicht quantitativ, sondern es entsteht, wie aus jedem Kupfersalz, vorwiegend Phosphorsäure.

Die drei Phasen der Reaktion sind als gleichzeitig nebeneinander verlaufend zu denken.

Die Bildung der Säure aus Kupferoxyd (S. 11) erfolgt wohl in einfacher Weise

$$4CuO + P_4 + 2H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu.$$

Bei der Corne'schen Reaktion sind die Verhältnisse insofern schwieriger gelagert, als hier die äusserst reaktionsfähige Salpetersäure frei wird.

Will man sich die Nitratreaktion analog der anderer Kupfersalze denken, so ergibt sich, daß die Entwicklung von NO, d. h. das Jon NO_3, für die Bildung der Unterphosphorsäure keine oder doch nur untergeordnete Bedeutung hat.

Unter Anlehnung an die angeführten Gleichungen wäre zunächst die Bildung freier Salpetersäure zu erwarten:

$$4Cu(NO_3)_2 + P_4 + 6H_2O = H_4P_2O_6 + P_2Cu_3 + Cu + 8HNO_3.$$

Tatsächlich findet sich während der ganzen Reaktion nie freie Salpetersäure vor, wie ich durch Untersuchung verschiedener Stichproben feststellte. Es ist vielmehr anzunehmen, dass die frei werdende Salpetersäure sofort freien Phosphor und auch Kupferphosphid angreift, wobei vorwiegend Phosphor- und phosphorige Säure gebildet werden, dabei entwickelt sich bei beschränktem Luftzutritt Stickoxyd. Für einen derartigen Reaktionsverlauf scheint mir

der Umstand zu sprechen, dass verhältnismäßig viel Phosphorsäure und auch phosphorige Säure entsteht. Dies zeigt schon ein qualitativer Versuch mit Silbernitrat. Der gelbe Niederschlag wird bei gewöhnlicher Temperatur sofort schwarz, während er bei dem aus anderen Kupfersalzen erhaltenen Produkt nahezu weiß bleibt.

Dass sich im Verlauf der Corne'schen Reaktion so leicht ein grünlichweißer Brei von Kupfersalzen abscheidet wird dadurch verständlich, dass die lösende Salpetersäure zerstört wird, während dies z. B. bei der Vitriolreaktion mit der Schwefelsäure nicht der Fall ist.

Es erübrigt noch kurz das Verhalten von Phosphor zu einer Kupfernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu besprechen Der Phosphor bedeckte sich auch hier ziemlich rasch mit Kupfermetall, nach einiger Zeit trat Entwicklung von Stickoxyd ein und zwar schien sich das Gas vorwiegend an dem unter dem Metallüberzug befindlichen Phosphid zu bilden, so dass die Metallhaut Blasen warf und zum Teil abfiel. Die Lösung wurde nach einigen Tagen heller, zeigte jedoch bald keinen bemerkbaren Färbungsrückgang mehr. Nach einer Woche wurde der Versuch abgebrochen. In der Flüssigkeit fanden sich Phosphor- und Unterphosphorsäure, dagegen phosphorige Säure nur in Spuren; letzteres erklärt sich wohl daraus, dass Salpetersäure in der Kälte auf Phosphor kaum einwirkt, wohl aber auf Kupferphosphid; hiebei bildet sich aber, wie man aus einem Kontrollversuch ersehen kann, nur ganz wenig phosphorige Säure. Auch könnte das metallische Kupfer in der Hitze die Bildung von phosphoriger Säure begünstigen, in der Kälte jedoch unwirksam bleiben.

Es liegt mir selbstverständlich fern die ausgeführte Auffassung der Corne'schen Reaktion als erschöpfend und nach jeder Hinsicht befriedigend zu bezeichnen, es sollte lediglich eine mit den experimentellen Erfahrungen in Einklang zu bringende Erklärung versucht werden.

Zur Bestimmung der Ausbeute bei der Corne'schen Reaktion.

Die Ausbeute an Unterphosphorsäure wird meist nach dem Gesamtphosphorverbrauch angegeben. Dies ist zwar ökonomisch wichtig, für die Erkenntnis der chemischen Vorgänge jedoch von geringer Bedeutung, weil einmal viel Phosphordampf unverbraucht entweicht und ferner die Menge des im Kupferschwamm als Phosphid oder auch elementar vorhandenen Phosphors unberücksichtigt bleibt.

H. Schuh[40]) hat die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mit reiner Kupfernitratlösung zusammengestellt

% Gehalt d. Lsg. an $Cu(NO_3)_2$	Angew. $Cu(NO_3)_2$ Lösung	Verbr. an Phosph.	Reaktionsdauer	Ausbeute	Reinheit des Salzes	% P zur Bildung d. $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$
50 %	500 ccm	130 g	15—17 St.	12—15 g	97,4 bis 98,6 %	1,8—2,3 %
25 „	500 „	50 „	1—2 „	7—8 „	97,9 „	2,8—3,2 „
25 „	1000 „	110 „	5—6 „	13—14 „	97,5 „	2,3—2,5 „
12,5 „	500 „	25 „	3—4 „	3—3,5 „	98,5 „	2,4—2,8 „
12,5 „	1000 „	52 „	6—7 „	5—6 „	98 „	1,9—2,3 „

Während nach dieser Tabelle der Phosphorverbrauch innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt, berechnen sich bei sämtlichen Versuchen ganz nahe übereinstimmende Werte für ein Verhältnis von reaktionsfähigem, d. h. in diesem Fall als Nitrat vorhandenem Kupfer Cu zu gebildeter Säure $H_4P_2O_6$, nämlich bei den fünf Versuchen der Reihe nach wie 1 : 0,08 : 0,09 : 0,08 : 0,08 : 0,07, d. h. die Ausbeute an Unterphosphorsäure ist von Konzentration und Volumen der Kupferlösung sowie von der Reaktionsdauer innerhalb gewisser Grenzen ziemlich unabhängig.

[40]) Diss. München. 1911. 23.

Bei der von Rosenheim-Pinsker vorgeschlagenen Arbeitsweise ist die Ausbeute wie nach dem Phosvorverbrauch so auch in dieser Hinsicht wesentlich günstiger. Da bei der Darstellung 200 ccm Salpetersäure (1,4) verwendet werden, welche 183 g HNO_3 enthalten und 46 g Kupfer in Nitrat überzuführen vermögen, so berechnet sich das Verhältnis von Cu : $H_4P_2O_6$ bei einer durchschnittlichen Ausbeute von 8,5 g Säure wie 1 : 0,19. Der Grund für diesen günstigen Verlauf liegt vermutlich in der Reduktionswirkung des überschüssigen Kupfermetalls (es werden 100 g Kupferspäne verwendet). Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich übrigens aus den beiden ausführlich besprochenen Versuchen mit Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur, nämlich beidemale Cu : $H_4P_2O_6$ = 1 : 0,15. Eine in der Hitze entfärbte Vitriollösung ergab 1 : 0,12. Bei der Reduktion des Kupfersubphosphats berechnet sich ein Verhältnis von Cu zu neugebildeter Säure wie 1 : 0,10, doch dürften Versuche mit unlöslichen Kupferverbindungen wegen der Wahrscheinlichkeit einer nicht quantitativen Umsetzung auszuschalten sein. Offenbar wird die Ausbeute an Unterphosphorsäure durch erhöhte Temperatur nicht besonders beeinträchtigt, auch scheint die Anwesenheit von metallischem Kupfer der Oxydation bereits gebildeter Säure vorzubeugen, denn eine wässerige Unterphosphorsäure zersetzt sich beim Kochen ziemlich rasch.

Im Anschluß an die Besprechung der Ausbeute wäre noch die Frage zu erörtern, ob man zur praktischen Darstellung von Unterphosphorsäure nach dem Verfahren von Corne nicht besser mit Kupfersulfat statt mit Nitrat arbeiten würde. Die Verwendung von Kupfervitriol hätte den Vorteil, dass sich die Reaktion in der Hitze in bedeutend kürzerer Zeit und wegen des Fehlens einer Gasentwicklung in angenehmerer Weise abspielt als bei Anwendung von Kupfernitrat Auch läßt sich eine Kupfersulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht entfärben, was bei Vermeidung eines grösseren Überschusses von Phosphor zwar längere Zeit beansprucht, dafür aber gar keiner Beaufsich-

tigung bedarf und gute Ausbeute liefert. Dazu kommt, dass man nicht die grossen Mengen von Phosphorsäure als nutzloses Nebenprodukt erhält. Hingegen ergibt sich freie Schwefelsäure, welche bei der Abscheidung der Unterphosphorsäure recht störend wirkt, während die Corne'sche Kupfernitratreaktion eine reine wässerige Lösung der verschiedenen Phosphorsäuren liefert, weshalb ich diesem Verfahren besonders bei der von Rosenheim-Pinsker empfohlenen Arbeitsweise den Vorzug geben möchte.

Ergebnis der Untersuchungen über die Corne'sche Reaktion.

Ausser aus Kupfernitrat wurde Unterphosphorsäure erhalten aus Kupferoxyd, Kupfersulfat, Kupferchlorür, ameisensaurem Kupfer, Kupfersubphosphat (Mehrbildung an Säure als das Salz enthält) und Kupferphosphat, d. h. sowohl aus löslichen wie unlöslichen, anorganischen wie organischen Kupferverbindungen.

Die Bildung der Unterphosphorsäure beruht also auf einer spezifischen Wirkung des Cu-Jons; bei der Corne'schen Reaktion spielt das Jon NO_3 keine prinzipielle Rolle, es bildet in erster Linie Phosphor- und phosphorige Säure. Dies erhellt daraus, dass

1) die Ausbeute an Unterphosphorsäure bei Verwendung reiner Kupfernitratlösung berechnet auf gelöstes Cu eher ungünstiger ausfällt als bei Verwendung anderer Kupferverbindungen,

2) nur bei der Nitratreaktion grosse Mengen von Phosphor- und phosphoriger Säure entstehen,

3) bei Anwendung der meisten anderen Nitrate (Rosenheim-Pinsker[41]) keine Unterphosphorsäure erhalten wird. Analog Cu verhält sich noch Ag (Philipp[42]); nach Schuh[43], läßt sich auch aus Wismut- und Bleinitrat Unterphosphorsäure gewinnen.*)

[41]) Ber. 43. 2006. 1910.
[42]) Ber. 749. 1883.
[43]) Diss. München 1911. 28.
*) Ich erhielt die Säure auch beim Kochen einer Quecksilberchloridlösung mit Phosphor; Unterphosphorsäure scheint allgemein dann zu entstehen, wenn Metallverbindungen bei Gegenwart von Wasser sich durch Phosphor reduzieren lassen.

Das saure unterphosphorsaure Natrium $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$.

Dieses stets als Ausgangsmaterial dienende Salz wurde sowohl nach dem in geschilderter Weise abgeänderten Drawe-Bansa'schen Verfahren als nach der durch Rosenheim-Pinsker modifizierten Corne'schen Methode dargestellt und durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Aus warmer konzentrierter Lösung fällt es beim Abkühlen und gleichzeitigem Rühren als weisses kristallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskop kleine rautenförmige oder auch gestreckt sechseckige Täfelchen zeigt.

Analyse.

Zur Phosphorbestimmung wurde das Salz auf dem Wasserbad zweimal mit Bromsalzsäure eingedampft, die gebildete Phosphorsäure mit Ammonmolybdat gefällt und als Pyrophosphat gewogen[44])

1) 0,1358 g Subst. = 0,0355 g P = 19,49%
2) 0,1335 g „ = 0,0349 g „ = 19,54%

Zwei titrimetrische Bestimmungen lieferten 19,45 und 19,46%.

Zur Bestimmung des Natriums wurde in einer mit Bromsalzsäure eingedampften Probe die Phosphorsäure mit Bleiazetat gefällt, das überschüssige Bleiazetat im Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die abfiltrierte Flüssigkeit in einer Platinschale mit Schwefelsäure eingedampft.

0,2258 g Subst. = 0,0333 g Na = 14,74%.

Zur Kristallwasserbestimmung wurde eine Probe auf einem Uhrglas im Trockenschrank stufenweise jedesmal drei Stunden erwärmt und der Gewichtsverlust bestimmt.

1,4442 g Salz verloren bei

40°	—	55°	0,4932 g = 34,09%, ber. 34,39%
45°	0,0139 g	60°	0,4931 g
50°	0,3450 g	65°	0,4923 g
		70°	0,4912 g

[44]) Treadwell, II. 330. 1907.

Das Gewicht nimmt also nach erfolgter Abnahme wieder zu. Es liegt dies daran, dass unterphosphorsaure Salze sich bei höherer Temperatur leicht oxydieren.

Zur einwandfreien Bestimmung des Wassergehaltes ist Erhitzen im Kohlendioxydstrom erforderlich. Die verwendete Kohlensäure wurde in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, dann strich das Gas zur Entfernung etwa beigemengten Sauerstoffs durch eine mit frisch reduziertem Kupfer gefüllte glühende Röhre und wurde nochmals getrocknet. So vorbereitet trat es in ein mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehenes U-Rohr, welches die Substanz enthielt. Das U-Rohr konnte durch Drehen der Stöpsel vollkommen abgeschlossen werden. Mit seinem unteren Teil tauchte es in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Die Wasserbestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

1) 1,4341 g Subst. = 0,4903 g Verl. = 34,19%
2) 0,4435 „ „ = 0,1256 „ „ = 34,41%
3) 0,7394 „ „ = 0,2533 „ „ = 34,25%

Zusammenfassung

Gef. Mittel	P	Na	H_2O
	19,49	14,74	34,28
Ber. für $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$	19,75	14,65	34,39

Die freie Unterphosphorsäure.

Eine wässerige Lösung der freien Säure erhält man nach Salzer[45]) entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in mit Wasser aufgeschlämmtes Bleisubphosphat oder durch Umsetzen des sauren Baryumsalzes mit Schwefelsäure.

Zur Gewinnung des Bleisalzes $Pb_2P_2O_6$ versetzte ich eine Lösung des sauren Natriumsalzes in der Wärme mit der berechneten Menge einer Bleiazetatlösung. Nach dem Absitzen des voluminösen weißen Niederschlages wurde filtriert, ausgewaschen und das Bleisubphosphat in einem Becherglas mit soviel Wasser aufgeschlämmt, dass es einen mäßig dicken Brei bildete. In diesen Brei leitete ich einen

[45]) Ann. 187. 1877. 324 bezw. 211. 1882.

kräftigen Schwefelwasserstoffstrom eine halbe Stunde lang ein und filtrierte dann die wässerige Lösung der Säure vom Schwefelblei ab.

Zur Darstellung der Säure aus dem Baryumsalz gibt Salzer folgende Anleitung:

„16,65 g saurer unterphosphorsaurer Baryt werden „äußerst fein gerieben und durch allmählichen Zusatz „von 100 ccm Normalschwefelsäure in ein Glas ge„schlämmt, welches man an einem kühlen Ort 1 Tag „oder so lange unter öfterem Umschütteln stehen läßt, „bis eine herausgenommene Probe frei von Schwefel„säure ist."

Salzer gibt diesem Verfahren den Vorzug. Es hat jedoch, obwohl es bequemer auszuführen und das erhaltene Produkt frei von Beimengungen ist, den schon vom Autor bemerkten Nachteil, dass die so erhaltene Säure sich leichter in Phosphor- und phosphorige Säure zersetzt, wobei als Zwischenprodukt auch Pyrophosphorsäure auftritt.

Das saure Baryumsalz $BaH_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ stellte ich nach Bansas[46]) Angaben her, indem ich 24 g saures Natriumsalz, in 1 Liter heißen Wassers unter Zusatz von 6 ccm Salzsäure gelöst, mit 18 g kristallisiertem Baryumchlorid versetzte, welches in 120 ccm Wasser gelöst war. Das Salz scheidet sich beim Abkühlen aus; die Ausbeute betrug 20 g.

Die freie Unterphosphorsäure schmeckt zusammenziehend, jedoch nicht unangenehm sauer. Meist hat sie schwachen, an schweflige Säure erinnernden Geruch, der offenbar auf einer geringen Zersetzung beruht; die aus dem Baryumsalz frisch dargestellte Säure ist geruchlos. Die wässerige Lösung scheint in verschlossenem Gefäß ziemlich haltbar zu sein.

Um das kristallisierende Hydrat $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ zu erhalten, dampfte ich die wässerige Lösung bei ca. 40—50° auf etwa ein Drittel ihres Volumens ein und ließ sie dann über Schwefelsäure im Vakuum oder auch bei gewöhnlichem

[46]) Zt. f. an. Ch. VI, 134.

Druck stehen. Zuverlässiger ist es jedoch die Säure, namentlich die aus dem Baryumsalz dargestellte nicht zu erwärmen, sondern lediglich bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure su konzentrieren.

Nach etwa einer Woche entstanden im Vakuum in der von Rosenheim-Pritze[47]) angegebenen Weise grosse tafelförmige, jedoch schlecht ausgebildete chombische Kristalle. Aus dem Schmelzpunkt (62°) ergab sich das Hydrat $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

Phosphorbestimmung, nach der Magnesiamethode ausgeführt:

1) 0,3057 g Subst. = 0,0951 g P = 31,11%
2) 0,2144 g „ = 0,0672 g „ = 31,38%

Mittel 31,25%

Ber. 31,21%.

Bei längerem Stehen über Schwefelsäure schmolzen die Kristalle langsam zu einer bräunlich gefärbten, sirupdicken Flüssigkeit zusammen. Es seien hier die Erfahrungen Rosenheim-Pritzes angeführt:

„Bei Entwässerung dieses Hydrats über Schwefel-
„säure bei gewöhnlicher Temperatur entstand ein
„Sirup, der nach längerer Zeit die Reaktionen von
„phosphoriger- und Phosphorsäure zeigte. Innerhalb
„0—60° scheint nur das Monohydrat“ [$H_2PO_3 \cdot 1H_2O$ bei Annahme der einfachen Formel] „stabil zu sein.“

Die erhaltenen Hydratkristalle sind offenbar nicht sehr rein, denn sie geben in Wasser gelöst mit Silbernitrat einen braunen statt weißen Niederschlag. Wenn ich sie jedoch zerrieb und zwischen dünnem Filtrierpapier den erhaltenen feuchten Brei möglichst abpreßte, so ergab sich nach eintägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure das Anhydrid $H_4P_2O_6$ als weißes sehr hygroskopisches Pulver.

1) 0,2073 g Hydrat — 0,0318 g Verl. = 16,79%
2) 0,1279 g „ — 0,0225 g „ = 17,84%

Ber. 18,18%.

Probe 1 wurde kurz vor der eigentlichen Entwässerung kurz über Schwefelsäure gebracht und verlor dabei vermut-

[47]) Ber. 41. 2710. 1908.

lich bereits etwas Wasser; Probe 2 wurde vorher einige Stunden über Chlorkalzium aufbewahrt.

Auch versuchte ich Kristalle von $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ im Kohlendioxydstrom zu entwässern.

Verwendet 1,0960 g.

Zunächst hielt ich das Säurehydrat mehrere Stunden auf seiner Schmelztemperatur (62°). Abnahme 0,0916 g = 8,81%, der Verlust von $1H_2O$ berechnet sich zu 9,09%. Sänger[48]) gibt ein solches wasserärmeres Hydrat an, doch ist die Existenz von $H_4P_2O_6 \cdot 1H_2O$ unsicher.

Bei höherem Erhitzen nahm das Gewicht langsam und ständig ab, bei 140° betrug der Verlust 14,14%. Von hier ab trat Zersetzung unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff ein.

[48]) Ann. Ch. 232. 14—42.

Über einige Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Dieses Thema wurde unter dem Gesichtspunkt behandelt einige Lücken in der kristallographischen Beschreibung unterphosphorsaurer Salze auszufüllen. Es seien nach P. Groth[1]) die hier in Frage kommenden bereits gemessenen Salze angeführt:

I. Kaliumsalze

1) $K_4P_2O_6 \cdot 8H_2O$ rhomb.
2) $K_3HP_2O_6 \cdot 3H_2O$ mon.
3) $K_2H_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ mon.
4) $K_2H_2P_2O_6 \cdot 3H_2O$ rhomb.
5) $K_3H_5(P_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$ rhomb.
6) $KH_3P_2O_6$ mon.

II. Natriumsalze

1) $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ mon.
2) $Na_3HP_2O_6 \cdot 9H_2O$ mon.
3) $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ mon.
4) $Na_5H_3(P_2O_6) \cdot 20H_2O$ mon.
5) $NaH_3P_2O_6 \cdot 4H_2O$ mon.

III. Ammonsalze

1) $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ rhomb.
2) $(NH_4)_2H_2P_2O_6 \cdot H_2O$(?) mon.

IV. Alkalische Erden

1) $BaH_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$ mon.
2) $CaH_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ mon.

Wie aus der Reihe der Kalium- und Natriumsalze ersichtlich, lassen sich in der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ der Reihe nach sämtliche Wasserstoffatome durch Alkali ersetzen, so dass sich theoretisch für jedes Metall mindestens vier Salze ergeben würden. Ich untersuchte daher, ob sich die fehlenden Ammonium- und Lithiumsalze erhalten und kristallographisch beschreiben lassen würden.

Vor der Schilderung dieser Untersuchungen möchte ich mit einigen Worten auf das gemessene Salz $NaH_3P_2O_6 \cdot 4H_2O$ zu sprechen kommen. Vergleicht man die Messungen mit denen für das gewöhnliche saure Natriumsalz $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$, so ergibt sich, dass wahrscheinlich Kristalle des letzteren irrtümlich als Mononatriumsubphosphat gemessen wurden. Salzer[2]), der Darsteller dieses dreiviertelsauren

[1]) Chem. Krist. II. 775—85.
[2]) Ann. 211. 1882. 27.

Salzes führt die Messungen ebenfalls an, verzeichnet jedoch statt vier nur zwei Kristalwasser.

Ich suchte das fragliche Mononatriumsubphosphat darzustellen und zwar im Anschluß an Salzers Angaben. Bei vorsichtigem Konzentrieren von wässeriger Unterphosphorsäure, in welcher gewöhnliches Salz $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ gelöst war, schieden sich meist gleichzeitig mit diesem in geringer Menge ziemlich schlecht ausgebildete spießige Kristalle ab, welche wie die freie Säure schmeckten und beim Lösen in Wasser in gewöhnliches saures Salz übergingen, sich daher nicht umkristallisieren ließen.

Zur Analyse wurden die bis 1 cm langen, jedoch sehr dünnen Kristalle grob gerieben und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Sie schließen nämlich leicht etwas Mutterlauge ein.

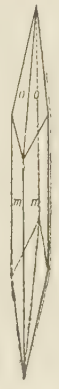
Phosphorbestimmung nach der Magnesiamethode

1) 0,0254 g Subst. = 0,0078 g P = 30,74%
2) 0,1720 g „ = 0,0526 g P = 30,56% Mittel 30,54%
3) 0,2618 g „ = 0,0794 g P = 30,33%

Wasserbestimmung (im CO_2-Strom)

0,2420 g Subst Verlust = 0,0223 g = 9,21%
Ber. für $NaH_3P_2O_6 \cdot 1H_2O$ P = 30,60% H_2O = 8,91%.

Fig. 1



$NaH_3P_2O_6 \cdot 1H_2O$

Prismatische, scharf zugespitzte monokline Kristalle m[110] mit o[111] Auslöschung gegen die c-Achse 13°, durch [110] eine Achse sichtbar. Spaltbarkeit nach $[1\bar{1}0]$.

a : b : c = 2,6582 : 1 : 1,3571
$\beta = 152^0\,'\,13^1/_3{}'$

		Beob.	Ber.
$(110) : (1\bar{1}0)$	m : m	$102^0\,17'$*	—
$(110) : (\bar{1}10)$	m : m'	$77^0\,52'$	$77^0\,46'$
$(110) : (111)$	m : o	$31^0\,22'$*	—
$(111) : (1\bar{1}1)$	o : o	$46^0\,24'$*	—

Die Ammonsalze.

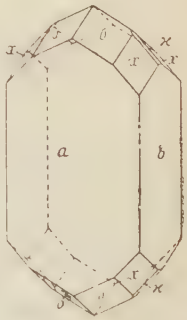
Ein Salz der Formel $(NH_4)_4P_2O_6 \cdot 1H_2O$ wird nach Salzer[1]) durch Übergießen 5proz. Unterphosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak in quadratischen Säulen erhalten, die schon an der Luft milchig werden und sich in der 30-fachen Menge Wasser lösen. Die Lösung geht beim Eindampfen in saures Salz $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ über.

Beim Versetzen wässeriger Unterphosphorsäure mit Ammoniak schied sich das Salz nach einigem Stehen in kleinen prismatischen Kristallen ab. Sie werden an der Luft sehr rasch trüb, lassen sich jedoch in Ammoniakatmosphäre längere Zeit aufbewahren.

Phosphorbestimmung

1) nach der Magnesiamethode
   0,1636 g Subst. = 0,0412 g P = 25,20%
2) titrimetrisch
   0,1549 g Subst. = 0,0389 g P = 25,11%
   Ber. 25,00%.

Fig. 2



$(NH_4)_4P_2O_6 \cdot 1H_2O$

Rhombische Kristalle von zirkonartigem Habitus a-[100] b-[010]o o-[111] x-[121], untergeordnet ϰ-[021], die beiden letzteren Formen häufig fehlend. Durch (100) zwei Ringsysteme sichtbar, ein inneres mit einem scheinbaren Achsenwinkel von 40° und ein äusseres in der Richtung der stumpfen Bisektrix. Axenebene (001).

a : b : c = 0,8649 : 1 : 0,4910

	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.
(010):(111) b:o	66°53′*	—	(111):($\bar{1}$11) o:o	53°44′	53°58′
(100):(111) a:o	63°1′*	—	(121):($\bar{1}$21) x:x′	44°47′	44°50′
(111):1$\bar{1}$1) o:o	46°52′	46°14′	(010):(121) b:x	50°22′	50°35′
(111):($\bar{1}\bar{1}$1) o:o′	73°46′	73°46′	(100):(121) a:x	67°36′	67°35′

[1]) Jahresber. 1878. 1. 225.

Ein Salz der Formel $(NH_4)_3HP_2O_6(\cdot xH_2O)$ versuchte ich darzustellen, indem ich eine Lösung des gewöhnlichen sauren Ammoniumsalzes $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ mit der berechneten Menge einer Ammoniumkarbonatlösung versetzte. Die Lösung entwickelte jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Ammoniak; schließlich schied sich $(NH_4)_2H_2P_2O_6 \cdot 1H_2O$ neben $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ ab. Da bei ersterer Verbindung die Formel unsicher ist, so versuchte ich eine Analyse. Der Phosphor wurde nach der Magnesiamethode bestimmt, das Ammonium als Chlorammonium mit Platinchlorid gefällt und als Platin gewogen.

0,1509 g Subst. = 0,0439 g P = 29,04%
0,5685 g „ = 0,0915 g NH_4 = 16,69%

Ber. für die fragliche Formel P = 28,97%, NH_4 = 16,82%

Eine direkte Wasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da das Wasser erst bei 114° entweicht und hier bereits Zersetzung eintritt.

Ferner wurde noch nach Salzers Angaben[1]) das Monoammoniumsubphosphat aus gewöhnlichem sauren Salz und freier Säure hergestellt. Dasselbe erwies sich als isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz $KH_3P_2O_6$.

		Beobachtet	
		$KH_3P_2O_6$*)	$NH_4H_3P_2O_6$
(110):(1$\bar{1}$0)	p:p	65° 3′	65° 25′
(011):(0$\bar{1}$1)	r:r	51° 32′	50° 51′
(110):(011)	p:r	38° 6′	37° 56′

Ergebnis.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde gemessen, das Salz $NH_4H_3P_2O_6$ war dem Kaliumsalz isomorph; eine Verbindung der Formel $(NH_4)_3HP_2O_6(\cdot xH_2O)$ konnte nicht erhalten werden.

Die Lithiumsalze.

Zunächst stellte ich nach den Angaben von H. Schuh[2]) das saure Lithiumsalz $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$ durch Umsetzen

[1]) Ann. 211. 1882. 31.
*) Nach Groth, Chem. Krist. II, 776.
[2]) Diss. 53.

einer Lithiumsulfatlösung mit saurem Baryumsubphosphat her. Zu diesem Zweck wurde das feingepulverte Baryumsalz mit der Lithiumlösung aufgeschlämmt und mäßig erwärmt. Die Flüssigkeit wurde dann vom Baryumsulfat abfiltriert, das Salz durch Eindampfen auf dem Wasserbad abgeschieden und der Kristallbrei abgesaugt. An trockener Luft ging alles Kristallwasser weg.

Phosphorbestimmung nach der Magnesiamethode.

1) 0,2459 g Subst. = 0,0874 g P = 35,53% } Mittel 35,65%
2) 0,1826 g „ = 0,0653 g P = 35,76%

Ber. für $Li_2H_2P_2O_6$ = 35,63%.

Das Salz löste sich ziemlich leicht in Wasser, dabei entstand eine geringe Trübung, die auch auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure nicht verschwand, jedoch durch mehrmaliges Filtrieren beseitigt werden konnte.

Wurde eine verdünnte Lösung des Salzes stehen gelassen, so schieden sich nach einiger Zeit stark glänzende kubische Kristalle ab. Allmählich gesellten sich trikline hinzu, welche mit fortschreitender Konzentration immer zahlreicher wurden. Die kubischen erwiesen sich als vollkommen luftbeständig, während die triklinen an trockener Luft langsam trübe wurden. Die kubische Form war verhältnismäßig schwer, die trikline leicht löslich. Aus der Lösung jedes der beiden Salze konnten wieder beide Formen gleichzeitig erhalten werden. Wurde die Lösung jedoh in der Wärme bis zur Kristallausscheidung konzentriert, so schied sich nur die trikline Form ab.

Es lag die Vermutung nahe, daß es sich um zwei Formen des sauren Lithiumsubphosphats von verschiedenem Wassergehalt handeln würde. Die folgenden Wasserbestimmungen wurden wie immer in der bei der Analyse des Ausgangsmaterials geschilderten Weise im Kohlensäurestrom vorgenommen.

1) Die kubische Form.

1) 0,2959 g Salz, bis zur Gewichtskonstanz auf 150° erhitzt, verloren 0,1014 g H_2O = 34,27%.

2) 0,2509 g wurden zunächst mehrere Stunden auf 70°

bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt nämlich der Wasserverlust. Dieser betrug 0,0173 g = 6,90% Bei 120° geht das übrige Wasser weg, der Gesamtverlust war 0,0852 g = 33,96%.

Als Mittelwert für das Kristallwasser ergeben sich 34,12%, ber. für $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 5H_2O$ = 34,09%. Die Abnahme bei 70° = 6,90% entspricht dem Verlust von $1H_2O$ (ber. 6,82%).

2) Die trikline Form.

0,8670 g wurden bis 150° erhitzt. Das gesamte Kristallwasser ging zwischen 55 und 60° weg. Verlust 0,1991 g = 28,97%. Ber. für $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$ = 29,27% Das trikline Salz entspricht also dem von H. Schuh bestimmten Produkt, welches er durch starkes Eindampfen der wässerigen Lösung erhielt. Damit stimmt die gemachte Beobachtung überein, daß sich aus konzentrierter Lösung in der Wärme ausschließlich die trikline Form abscheidet

Bei der Betrachtung der beiden Modifikationen ist von Interesse, daß das wasserreichere kubische Salz beständig ist, während das wasserärmere trikline an trockener Luft verwittert. Es hängt dies vielleicht mit der verschiedenen Raumgitterstruktur der beiden Kristallsysteme zusammen Häufig ist die trikline Form der kubischen im äußeren Habitus so ähnlich, daß man ein Gemenge beider Arten von Kristallen nur unter Zuhilfenahme polarisierten Lichts trennen kann.

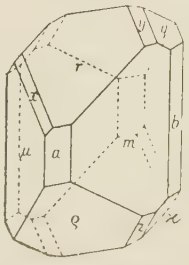
Kristallographische Angaben.

1) $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 5H_2O$, kubisch. Hexakisoktaedr. Klasse. Meist [100] mit [110] oder [110], [111], [211], auch bloß [100] Kleine flächenreiche Kristalle sind manchmal in der Richtung einer Achse stark verlängert.

2) $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$ triklin. Beob. a[100], r[101], m[110], $\rho[10\bar{1}]$, $\mu[1\bar{1}0]$, $x[2\bar{1}1]$, b[010], q[011], $\varkappa[01\bar{1}]$, y[112], $z[1\bar{1}2]$.

Meist flächenreiche, ziemlich große Kristalle. Durch $[1\bar{1}0]$ die stumpfe Bisektrix sichtbar.

Fig. 3



$Li_2H_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$

$a : b : c = 0{,}8100 : 1 : 1{,}2839$

$\alpha = 77^0\,34'$, $\beta = 100^0\,1'$, $\gamma = 96^0\,21'$.

		Beob.	Ber.
$(0\bar{1}0):(1\bar{1}0)$	b:m	$46^0\,38'$	$47^0\,21'$
$(1\bar{1}0):(100)$	μ:a	$47^0\,11'$*	—
$(100):(110)$	a:m	$42^0\,40'$*	—
$(110):(010)$	m:b	$43^0\,6'$	$42^0\,48'$
$(101):(1\bar{1}0)$	r:m	$62^0\,13'$*	—
$(101):(0\bar{1}1)$	r:s′	$58^0\,23'$	$57^0\,3'$
$(110):(01\bar{1})$	m:s	$59^0\,37'$	$58^0\,47'$
$(011):(\bar{1}01)$	q:ρ′	$69^0\,36'$	$70^0\,53'$
$(011):(\bar{1}10)$	m:ρ	$54^0\,33'$	$52^0\,27'$
$(101):(\bar{1}01)$	r:ρ′	$92^0\,43'$*	—
$(100):(10\bar{1})$	a:r	$40^0\,19'$*	—
$(100):(10\bar{1})$	a:ρ	$47^0\,21'$	$46^0\,58'$
$(10\bar{1}):)2\bar{1}1)$	r:x	$24^0\,48'$	$25^0\,7'$
$(2\bar{1}1):(1\bar{1}0)$	x:μ	$27^0\,29'$	$26^0\,31'$
$(011):(\bar{1}10)$	μ:q′	$67^0\,27'$	$68^0\,43'$
$(01\bar{1}):(10\bar{1})$	q:r	$60^0\,25'$	$59^0\,38'$
$(1\bar{1}0):(10\bar{1})$	μ:ρ	$68^0\,18'$	$69^0\,37'$
$(10\bar{1}):(01\bar{1})$	ρ:s	$58^0\,58'$	$58^0\,59'$
$(1\bar{1}0):(01\bar{1})$	μ:s′	$52^0\,39'$	$53^0\,20'$

Das neutrale Lithiumsubphosphat $Li_4P_2O_6 \cdot 6H_2O$ stellte ich nach H. Schuh durch Neutralisation des sauren Salzes mit einer Lösung von Lithiumkarbonat dar. Es fällt als kristallinisches Pulver aus; da es in Wasser so gut wie unlöslich ist, konnte es nicht in größeren Kristallen erhalten werden. Unter dem Mikroskop zeigt es sich einfachbrechend, Kristallform [100] oder [100] mit [111].

Bei einer Wasserbestimmung verloren 0,3466 g Salz 0,1258 g ihres Gewichts = 36,30%, ber. 36,74%. Das Kristallwasser geht bei 105° weg.

Ein Salz der Formel $Li_3HP_2O_6(\cdot xH_2O)$ scheint nicht zu bestehen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Dilithiumsubphosphat mit der zur Bildung genannter Verbind-

ung erforderlichen Menge Lithiumkarbonat, so entsteht nach kurzer Zeit ein feiner Niederschlag des neutralen Salzes.

Ob sich eine Verbindung der Formel $LiH_3P_2O_6(\cdot xH_2O)$ darstellen läßt, vermochte ich nicht zu entscheiden. Ich versuchte wiederholt eine solche analog dem entsprechenden Natriumsalz zu erhalten, indem ich eine Lösung von Dilithiumsubphosphat in freier Säure bei mäßiger Wärme konzentrierte. Es schied sich nach einiger Zeit der größte Teil des gelösten Salzes unverändert ab; schließlich ergab sich aus der stark eingedickten und bräunlich gefärbten Flüssigkeit eine feinkörnige, zur Analyse jedoch ungeeignete Masse.

Ergebnis.

Das neutrale Lithiumsalz $Li_4P_2O_6 \cdot 6H_2O$ kristallisiert kubisch in mikroskop. Kristallen, das Dilithiumsubphosphat in zwei Formen mit 5 bezw. 4 Kristallwasser, erstere ist kubisch, letztere triklin; Salze der Formel $Li_3HP_2O_6$ sowie $LiH_3P_2O_6$ konnten nicht erhalten werden.

Nachträglich wäre noch zu erwähnen, daß Rammelsberg[1]) zwei Lithiumsalze angibt mit den Formeln $Li_4P_2O_6 \cdot 7H_2O$ und $Li_2H_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Salze der alkalischen Erden.

Die Neutralsalze von Ba, Sr, Ca und Mg sind sämtlich bekannt[2]). Das Strontiumsalz stellte ich nach Schuhs[3]) Angaben aus Tetranatriumsubphosphat und Strontiumchlorid her, konnte es jedoch wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in brauchbaren Kristallen bekommen. Auch die übrigen Neutralsalze dürften aus dem gleichen Grunde diesbezüglichen Versuchen große Schwierigkeiten bieten (Löslichkeit nach Abegg: Calziumsalz 1 : 200000, Magnesiumsalz 1 : 15000).

Hingegen lassen sich die sauren Salze kristallisieren; da das Strontium- und Magnesiumsalz noch nicht gemessen wurden, so stellte ich dieselben durch Umsetzung einer

[1]) J. f. pr. Ch. 45. 153.

[2]) Abegg, Handbch. d. an. Ch. III. 435. 1907.

[3]) Diss. 50.

Lösung des gewöhnlichen sauren Natriumsalzes mit Strontium- bezw. Magnesiumchlorid dar.

Das saure Strontiumsalz erhielt ich in prismatischen Kristallen, welche sich als identisch mit dem von H. Schuh mir in liebenswürdiger Weise überlassenen Produkt erwiesen. Nach seinen Untersuchungen kommt ihm die Formel $SrH_2P_2O_6 \cdot 3H_2O$ zu.

Rhombische glänzende Kristalle. m[110], b[010], q[011], x[112] Ebene der opt. Achsen (001), durch (010) beide sichtbar, scheinbarer Achsenwinkel 55°. Spaltbarkeit nach (010).

a : b : c = 0,6281 : 1 : 1,3286.

Fig. 4

		Beob.	Ber.
(110):(011)	m:q	64° 47′	64° 52′
(110):(010)	m:b	57° 52′*	—
(011):(0$\bar{1}$1)	q:q	106° 5′*	—
(010):(011)	b:q	36° 54′	36° 58′
(112):(011)	x:q	44° 47′	45° 10′
(110):(112)	p:x	38° 52′	38° 34′
(112):($\bar{1}\bar{1}$2)	x:x′	102° 10′	102° 8′
(112):($\bar{1}$12)	x:x′	82° 11′	82° 10′
(112):(1$\bar{1}$2)	x:x	49° 5′	49° 22′
(110):(1$\bar{1}$2)	m:x	70° 24′	69° 58′

$SrH_2P_2O_6 \cdot 3H_2O$

Das saure Magnesiumsalz $MgH_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$ läßt sich nur äußerst schwer in meßbaren Kristallen erhalten. Aus reinem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, erhielt ich es nur in kristallinischen Krusten. Aus schwach salzsaurer Lösung ergaben sich kleine dünntafelige verhältnismäßig schlecht ausgebildete Kristalle.

Phosphorbestimmung, titrimetrisch ausgeführt:

0,1858 g Subst. = 0,0446 g P = 24,02%

Wasserbestimmung

0,5274 g Subst. = 0,1470 g Verl. = 27,87%.

Ber. für $MgH_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$ P = 24,22%, H_2O = 28,13%.

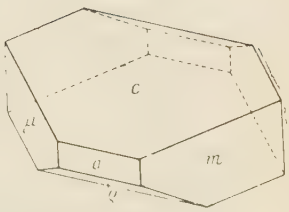
Das Kristallwasser geht bei 132° weg.

Triklin. Beob. c[001], m[110], q[1$\bar{1}$0], s[10$\bar{1}$], a[100]. Auslöschung mit der Kante c : p′ 40°.

a : b : c = 0,7569 : 1 : 0,6581; α = 100° 49′, β = 119° 38′, γ = 93° 0′.

		Beob.	Ber.
(001) (110)	c:m	60° 43′*	—
(001):($\bar{1}$10)	c:m	119° 17′	119° 17′
(001):($\bar{1}$10)	c:μ′	102° 4′	102° 1′
(001):(1$\bar{1}$0)	c:μ	77° 57′*	—
(110):(1$\bar{1}$0)	p:μ	92° 7′*	—
(110):($\bar{1}$10)	p:μ′	88° 44′	87° 53′
($\bar{1}$10) ($\bar{1}$00)	μ′:a′	48° 36′	49° 16′
($\bar{1}$00):($\bar{1}\bar{1}$0)	a′:m′	41° 15′	42° 10′
(001):($\bar{1}$01)	c:ρ′	52° 58′*	—
($\bar{1}$01):(100)	ρ:a	67° 59′*	—
($\bar{1}$00):(00$\bar{1}$)	a′:c′	58° 32′	59° 5′

Fig. 5



$MgH_2P_2O_6 \cdot 4H_2O$

Eigenartig ist das Verhalten der sauren Alkalierdsalze beim Erhitzen an der Luft. Schon H Schuh bemerkte, daß das saure Strontiumsalz sich unter Aufleuchten und Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt. Als Rückstand bleibt orangegelbes Strontiummetaphosphat, dessen Farbe der Autor auf die Bildung roten Phosphors zurückführt. Die gleiche Erscheinung konnte ich am sauren Baryum und Magnesiumsalz feststellen; das Calziumsalz hatte ich nicht zur Verfügung. Daß die Färbung auf elementaren Phosphor zurückzuführen ist steht wohl ausser Zweifel; beim Reiben der orangeroten Masse tritt deutlicher Phosphorgeruch auf, im Dunkeln leuchtet sie. Glüht man das orange- bis bräunlichrote Zersetzungsprodukt im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner, so wird es weiß, die Farbe kehrt jedoch beim Erkalten sofort wieder. Diese Erscheinung verschwindet auch nach mehrstündigem Glühen noch nicht und erst nach einigem Glühen vor dem Gebläse bleibt die Masse beim Erkalten weiß.

Ähnliches Verhalten zeigte, wenn auch weniger deutlich, das neutrale Lithiumsalz $Li_4P_2O_6 \cdot 6H_2O$.

Zur Formel der Unterphosphorsäure.

Bis heute wurde noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob der Säure die einfache Formel H_2PO_3 oder die doppelte $H_4P_2O_6$ zukommt. Für erstere sprechen die Ergebnisse bei

der Molekulargewichtsbestimmung der Ester sowie das molekulare Leitvermögen der wässerigen Säure, während kryoskopische Bestimmungen die letztere wahrscheinlicher machen[1]).

Ohne mir ein Urteil über diese Streitfrage anmaßen zu wollen behielt ich die alte Formel $H_4P_2O_6$ bei, weil jedenfalls die anorganischen Salze sich mit der doppelten Formel ungezwungener erklären lassen. Man schreibt natürlicher $\dot{M}H_3P_2O_6$ als $\dot{M}HPO_3 \cdot H_2PO_3$, auch erhält man bei Annahme der einfachen Formel für eine Reihe von Salzen halbe Kristallwasser.

Den Hauptgrund für die Wahl der doppelten Formel bildete jedoch die unzweifelhaft nahe Verwandtschaft zur Pyrophosphorsäure.

Beide Säuren geben mit Silbernitrat einen weißen, sich beim Kochen nicht verfärbenden Niederschlag.

Ihre sauren wie neutralen Natriumsalze zeigen kristallographisch nahe Übereinstimmung[2])

$Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$ mon. a : b : c = 2,0126 : 1 : 2,0377;
$\beta = 126^0\,47'$ Saur. unt. Natr.

$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ mon. a : b : c = 2,0260 : 1 : 2,0492;
$\beta = 123^0\,19'$ Saur. pyr. Natr.

$Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ mon. a : b : c = 1,1718 : 1 : 1,9077;
$\beta = 100^0\,16'$ Neutr. unt. Natr.

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ mon. a : b : c = 1,2873 : 1 : 1,8951;
$\beta = 98^0\,16'$ Neutr. pyr. Natr.

Auf diese Tatsache wies, wie ich nachträglich entdeckte, bereits Bruni (Padua) in einer privaten Mitteilung an Parravano hin[3]).

Ein weiterer Beleg für die nahen Beziehungen beider Säuren ist der Umstand, daß man bei dem Versuch, den Äthylester der Unterphosphorsäure darzustellen, äußerst leicht den entsprechenden Pyrophosphorsäureester erhält.

[1]) Vgl. Rosenheim-Pinsker, Ber. 43. 2009. 1910.
[2]) Groth, Chem. Krist. II. 780 u. 790 bezw. 784 u. 792.
[3]) Ber. 41. 2716. 1908.

Um mich hievon zu überzeugen versuchte ich den Methyl- und Äthylester nach den Angaben von Rosenheim, Stadler und Jacobsohn[1]) zu gewinnen.

Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen:

„Trockenes Silberhypophosphat setzt sich mit Jod-„alkylen bei schwachem Erwärmen stürmisch um, so „daß am Rückflußkühler gekühlt werden muß. Das „Reaktionsprodukt wird mit wasserfreiem Äther ver-„setzt, noch mehrere Stunden gesotten und Äther wie „Jodalkyl unter vermindertem Druck abdestilliert. Der „zurückbleibende viskose Äther hat aromatischen Ge-„ruch, wird im Vakuum über Schwefelsäure einige „Tage getrocknet, wobei noch etwas Jodalkyl fortgeht „und gelöstes Jodsilber sich ausscheidet."

Das Silbersalz Ag_2PO_3 stellte ich durch Fällen einer Lösung des sauren Natriumsalzes mit Silbernitrat in der Wärme dar. Es bildete ein weißes, nach dem Trocknen bei 60° etwas ins Lachsfarbene ziehendes Pulver.

Die Reaktion zwischen Silbersalz und Jodalkyl erfolgt bei mäßigem Erwärmen leicht, jedoch nicht stürmisch. Der erhaltene Ester ist durch gelöstes Jodsilber gelblich gefärbt, läßt man ihn jedoch zwei bis drei Tage im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so scheidet sich alles Jodsilber kristallinisch ab, so daß man die jetzt wasserklare Flüssigkeit abgießen kann.

Das mit Jodmethyl erhaltene Produkt war dickflüssig und roch fenchelartig, das aus Jodäthyl erhaltene hingegen war ziemlich beweglich, hatte schwach süßlichen Geruch und ließ sich mit Wasser mischen.

Analyse des Methylesters

1) 0,2050 g Substanz	= 0,0444 g C	= 21,66%
	= 0,0117 g H	= 5,71%
2) 0,1626 g „	= 0,0346 g C	= 21,28%
	= 0,0090 g H	= 5,54%

[1]) Ber. 39. 2837. 1906, vgl. auch Rosenheim-Pritze, Ber. 41. 2716. 1908.

	C	H	P
Gef. Mittel	21,47%	5,63%	—
Ber. für $(CH_3)_2PO_3$[1])	22,02	5,55	28,44
Werte von Rosenheim	21,22	5,25	27,09

Analyse des Äthylesters

1) 04123 g Substanz = 0,1352 g C = 32,80%
= 0,0297 g H = 7,20%

2) 0,1441 g „ = 0,0474 g C = 32,93%
= 0,0099 g H = 6,87%

3) 0,2205 g „ = 0,0717 g C = 32,62%
= 0,0150 g H = 6,81%

Phosphorbestimmung

1) 0,4490 g Subst. = 0,0936 g P = 20,85%
2) 0,3684 g „ = 0,0755 g P = 20,51%

	C	H	P
Ber. Mittel	32,78%	6,99%	20,68%
Ber. für $(C_2H_5)_2PO_3$	35,06	7,29	22,70
Ber. für $(C_2H_5)_4P_2O_7$	33,10	6,89	21,38

Es hatte sich also offenbar der entsprechende Ester der Pyrophosphorsäure gebildet. Die Löslichkeit des Produktes in Wasser stimmt mit den Angaben Clermonts[2]) überein, steht dagegen mit den Erfahrungen Rosenheim-Pritzes in Widerspruch.

Zur Analyse wurde die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in bekannter Weise im Verbrennungsrohr ausgeführt; zur Bestimmung des Phosphors wurde eine Probe des Esters im Bombenrohr vier Stunden lang mit rauchender Salpetersäure auf 150° erhitzt und die gebildete Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Durch Destillation liessen sich die Ester nicht reinigen, da sie sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzen.

Rosenheim-Pritze gelang es den Äthylester der

[1]) Für die Ester sei im Anschluß an Rosenheim die einfache Formel verwendet.

[2]) Ann. d. Ch. 91. 375 (1854).

Unterphosphorsäure darzustellen, doch finden sich über die Versuchsanordnung keine näheren Angaben. Eine etwaige Oxydation des Esters suchte ich bei einer zweiten Darstellung dadurch zu vermeiden, dass ich während der Reaktion trockenes Kohlendioxyd durch den Kolben leitete. Das erhaltene Produkt zeigte jedoch die gleichen Eigenschaften wie das erste Mal, so dass ich von einer Analyse Abstand nahm.